

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-86205

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)4月16日
H 01 B 1/20		Z-8222-5E	
C 08 K 9/02	CAH		
	KCN	A-6845-4J	
C 08 L 101/00			
C 09 D 5/24	PQW	6845-4J	
D 06 M 11/00		D-8521-4L	
		8521-4L	
H 01 B 1/22		Z-8222-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 導電性組成物

⑯ 特 願 昭61-230921

⑰ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑱ 発 明 者 西 内 紀 八 郎 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社
徳島研究所内

⑲ 発 明 者 上 村 和 人 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社
徳島研究所内

⑳ 発 明 者 森 本 琢 郎 京都府京都市伏見区東奉行町1番地 桃山グランドハイッ
403

㉑ 出 願 人 大塚化学株式会社 大阪府大阪市東区豊後町10番地

㉒ 代 理 人 弁理士 田 村 巖

明 細 書

1. 発明の名称 導電性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維物質表面が貴金属及びその酸化物の1種又は2種以上の混合物で被覆された導電性繊維及び結合剤を含有することを特徴とする導電性組成物。

(2) 貴金属がPt, Au, Ag又はPdである特許請求の範囲第1項記載の導電性組成物。

(3) 被覆層の厚みが1nm~1μmである特許請求の範囲第1項記載の導電性組成物。

(4) 繊維物質がチタン酸アルカリ金属繊維である特許請求の範囲第1項記載の導電性組成物。

(5) 結合剤が熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、天然樹脂及びその誘導体、無機質結合剤、含金属有機化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の導電性組成物。

(6) 結合剤が被覆形成能を有するものである特許請求の範囲第1項記載の導電性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性組成物に関し、更に詳しくは導電材料、抵抗材料、帯電防止材料、静電気除去防止材料、電磁波シールド材料等の導電性を必要とする素材に適用できる導電性組成物であり、特に導電性インキ、塗料、シート成形物等の高導電性を必要とする分野に広く活用できる導電性組成物に関する。

(従来技術)

近年、導電性素材に関するニーズの多様化に伴ない、耐熱性、耐薬品性、加工性の優れた導電性組成物およびその成形物の開発が望まれ導電性充填剤と結合剤とからなる導電性組成物が種々開発されており、結合剤に関しては耐熱性の優れたもの、耐薬品性の優れたもの等、種々開発されては

いる。導電性充填剤は従来から用いられている炭素粉末、金属又は金属酸化物の粉末、ヨウ化第1銅等の銅塩等、粉末状の非補強性充填剤であり、導電性を高めるため導電性充填剤を多く用いると強度が著しく低下し、組成物としての物性と導電性の調整のための配合の選択、製造時の工程管理等に高度の熟練が必要である。特に電子部品産業にあつては、製品の高性能、高精度化、省力化についての要望が強く、安定した高導電性を示す素材の開発が強く望まれているが、金、銀、銅、白金等の導電性金属を直接利用するか、銀または炭素粉末からなる組成物を利用しているにすぎない。

従来利用されているこれらの高導電性組成物は多量の銀粉又は炭素粉末を必要とするため高価であるとともに、作業性をはじめインキ、塗料として用いたときの接着性、水分、その他各種薬品に対する耐性が不十分であり、導電性シートにあつても、機械物性、加工性、耐薬品性等が不十分で、

アスベスト、ロックウール、石英繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、炭化珪素繊維、窒化珪素繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化ホウ素繊維、ホウ化チタン繊維、ホウ素繊維、酸化ベリリウム繊維、マグネシウムパイロボレート繊維、チタン酸アルカリ金属繊維、チタン酸アルカリ土類金属繊維等が例示される。

特に一般式 $M_xO \cdot nTiO_2$ (式中Mはアルカリ金属、nは2~12の整数を意味する)で示される組成のチタン酸アルカリ金属繊維、例えばチタン酸ナトリウム繊維、チタン酸カリウム繊維、チタン酸リチウム繊維において、チタン酸カリウム繊維は耐熱性、機械的強度が優れ、しかも充填剤として用いた時、表面平滑性、補強性が優れている点有利である。

本発明の貴金属とは、金、銀、白金族の金属であり、Au、Ag、Pt、Pd等が例示され、これらの金属及び金属酸化物の1種又は2種以上からな

導電性組成物の製造時及びそれを利用する時の作業管理等に高度の熟練を要する。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は優れた強度と導電性を併せ有する導電性組成物を提供することにある。

また本発明の目的は高い精度及び性能を必要とする導電性複合材料用素材として好適な導電性組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は繊維物質表面が貴金属及びその酸化物の1種又は2種以上の混合物で被覆された導電性繊維及び結合剤を含有することを特徴とする導電性組成物に係る。

本発明において繊維物質とは、アスペクト比(繊維長と繊維径の比)が10以上の繊維形状を有するものであり、導電性組成物として利用される時の加工性等から、繊維長は1 μ m~300 μ m、繊維径は10nm~1 μ m程度のものが好ましく、石膏繊維、

導電性被覆層を形成するが、安価な点から銀及び酸化銀が実用上好ましい。

本発明において被覆層の厚みは特に制限されないが、均質に被覆していることが必要であり厚すぎると導電性が不十分であり、逆に厚すぎると経済性の観点から無駄であるばかりでなく、被覆層が魚鱗状又は粒状物の凝集物様の凹凸の多い不規則な表面になりやすいので1nm~1 μ mの範囲が好ましい。

本発明の導電性繊維は、従来公知の無電解メッキ法によつても得られるが特に好ましい方法としては、イ)繊維物質の水系分散液に、ロ)貴金属化合物の水系溶液又は水系分散液、ハ)還元剤、ニ)還元触媒からなる成分の内、貴金属化合物の還元に必要な一成分を欠如させて残余の成分を添加し、攪拌下で貴金属化合物の還元を完結させる残りの必須成分を連続添加し繊維物質の表面に貴金属又は貴金属の酸化物からなる薄膜を均質に形成させ

る製造法が好ましく、これらの反応において、貴金属化合物の一部をコロイド状に存在させたものは、更に薄膜で均質なものとなり、通常、貴金属からなる被膜成分／繊維成分＝7／1～4／1に対し3／1～2／1程度に低減でき、導電性繊維の導電性も体積固有抵抗率 $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 以下と極めて良好な導電性を示す。

本発明の結合剤とは導電性繊維と共用し、塗料、インキ、シート又は成形物に加工された時の形状保持性を付与し導電性組成物を提供するものであり、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の合成高分子、天然樹脂およびその誘導体、無機質結合剤、含金属有機化合物等が例示され、これらの代表例としては、アミノ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリメルカプト樹脂、シリコン樹脂、弗素樹脂、ポリオレフィン、ポリアセ

高性能の導電性組成物を得るのに適したものである。

従つて本発明で結合剤と導電性繊維の配合割合は、結合剤10部(重量部、以下同様)に対し導電性繊維を約5～1000部配合するのが好ましく、結合剤に対し導電性繊維が少なすぎると所望の導電性が得にくく、逆に多すぎると高価になり経済性が劣る以外に結合剤の結合力が不足し、組成物が利用目的に応じた所望の強度、接着力等を有せず実用性が不十分になりやすい。

本発明においては導電性繊維と結合剤を通常、利用されている混合機、分散機等で混合することにより、容易に本発明の導電性組成物が得られるが、通常利用される着色剤、分散剤、触媒、助触媒、可塑剤、酸化防止剤、老化防止剤、反応抑制剤等の各種の添加剤を併用しても良く、更には本発明の導電性繊維以外に補強性及び／又は非補強性の充填剤を併用しても良い。

タール、ポリサルフォン、ポリビニルエーテル、ビニルホルマール、ポリイミダゾール、ポリオキサゾリン、ポリオキサゾラン、ABS樹脂、EPDM系樹脂、合成ゴム等の合成樹脂、セルローズ系樹脂、ロジン系樹脂、石油樹脂、油脂類、デンプン等の天然樹脂及びその誘導体、ホウ酸塩、珪酸塩、リン酸塩、ガラス、フリット等の無機質化合物、有機チタネート、シラン化合物、有機リン系化合物、有機ホウ素化合物等の含金属有機化合物等であり、これらの1種又は2種以上の混合物を例示できる。

本発明の結合剤は固体、液体、乳化物、分散物等のいずれの性状でも良く、これらの結合剤と前記導電性繊維を混合することにより、本発明の導電性組成物が得られる。

本発明では結合剤と導電性繊維の配合割合は使用目的により相違するので特定できないが、本発明の導電性組成物は従来得られなかつた良導電性、

(発明の効果)

本発明の導電性組成物は補強性、高導電性の導電性繊維を利用したものであり、成型品、塗料、インキ、シート等の各種の用途に適用でき、機能性組成物として優れたものであり、特に本発明の導電性チタン酸カリウム繊維を含有する導電性組成物は耐熱性、加工性、表面平滑性の優れたものである。

(実施例)

以下に参考例及び実施例を挙げて詳しく説明する。単に部及び％とあるのは重量部及び重量％を表わす。

参考例1

チタン酸カリウム繊維(大塚化学製、テイスモD)1gを水100mlに均質分散したものに、硝酸銀4gを水100mlに溶解後アンモニア水(濃度28%)6mlを加え均質溶解したものを加え、硝酸銀が溶解したチタン酸カリウム繊維の水分散液を得た。次

いで別途調製した酒石酸カリウム・ナトリウム20gを水200mlに溶解したものに、硝酸銀0.6gを水20mlに溶解したものを加え、酒石酸ナトリウム水溶液中に銀がコロイド状に分散した還元液を攪拌下、反応温度を30~40℃に保ちながら、30分を要し前記チタン酸カリウム繊維の水分散系に加えたのち、30℃で攪拌下、30分間熟成後、沈殿物を濾別、乾燥することにより、チタン酸カリウム繊維の表面が還元銀で厚み15nmで均質に被覆され、体積固有抵抗率が $2.1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の灰白色の導電性チタン酸カリウム繊維3.9gを得た。

参考例2

エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩の2/10モル水溶液400ml中に攪拌下で、硝酸銀20gを水100mlに溶解したものを加え、硝酸銀の一部がキレート化されてコロイド分散したものを得た。上記分散液にチタン酸カリウム繊維(テイスモD)6gを水200mlに分散したものを加え、硝酸銀が一

て80%抱水ヒドラジン100mlを滴下後、30℃で2時間熟成し、濾別、乾燥することにより、チタン酸カリウム繊維の表面が還元銀で厚み9nmに均質に被覆され、体積固有抵抗率 $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の橙赤色の導電性繊維3.1gを得た。

参考例4

参考例1において、硝酸銀4gを6gとし、酒石酸カリウム・ナトリウム水溶液中に溶解する硝酸銀を0gとした以外、同法で行うことにより、体積固有抵抗率 $6.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の灰白色の導電性チタン酸カリウム繊維4.8gを得た。但し電子顕微鏡による観察で表面が魚鱗状の起伏の激しいものであった。

実施例1

参考例1で得られた導電性繊維60部、アルキド樹脂(大日本インキ社製、不揮発分50%)20部、ソルベツソ#100(20部)を3本ロールで分散し、導電性ペーストを調合し、ポリプロピレン板上に

部コロイド分散したチタン酸カリウム繊維の分散液に、更に30%過酸化水素200mlを添加し、貴金属化合物(硝酸銀)、還元剤(過酸化水素)を含む、チタン酸カリウム繊維の水系分散液を得た。上記分散液を攪拌下、10~15℃に氷水浴上で5Nの水酸化ナトリウム水溶液200mlを約60分を要して滴下後、引き続き30%過酸化水素300mlを30分を要して滴下し、濾別、乾燥することにより、厚み約10nmの還元銀で被覆され、体積固有抵抗率 $3.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の灰白色の導電性繊維18.2gを得た。

参考例3

チタン酸カリウム繊維(テイスモD)1gを4Nの塩酸300ml中に均質に分散したものに80%抱水ヒドラジン1mlを加え、更に10%の塩化金酸の塩酸溶液40gを攪拌下で添加した貴金属化合物を含むチタン酸カリウム繊維の水系分散液を得た。

上述分散液を氷水浴上で反応温度が30℃を超えないように調整しつつ、攪拌下で約30分を要し

塗布後、室温で一週間乾燥、製膜したのち、基材のポリプロピレン板から剝離した塗膜について2重リング法で体積固有抵抗率を測定したところ $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

比較のため導電性繊維を銀粉(粒径 0.1μ)のものに変更した以外、同法で行って得た試料の導電性は $3.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。

実施例2

参考例2で得られた導電性繊維40部、酢酸ビニルエマルジョン(グラニユール径 0.7μ 、不揮発分50%)60部をラボデイスパーで分散させて、水系の導電性ペーストを調合し、以下ガラス板上に塗布した以外実施例1と同法で行い塗膜の導電性を測定したところ $6.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

比較のため銀粉(粒径 0.1μ)のものを用いた以外、同法で行って得たものの導電性は $3.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であった。

実施例3

参考例1の導電性繊維60部、エポキシ樹脂(ゲワケミカル社製、DER324)40部からなる導電性熱硬化性組成物を得た。この導電性熱硬化性組成物を50℃に加温後、N-(2-アミノエチル)ピペラジン8.6部を添加混合後、型枠内に流し込み、50℃にて3時間養生し、厚み5mmの導電性成型板を得た。

上述試料の表面平滑性は優れており、体積固有抵抗率は $3.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

比較のため参考例4の導電性繊維を用いた以外は同法で行って得た試料の導電性は $6.9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であり、成形品の表面は粗く平滑性が不十分であった。

実施例4

実施例2において導電性繊維を参考例3の導電性繊維に変更した以外は同法で行い、導電性ペーストを調合し、以下実施例2と同法で得た塗膜の導電性を測定したところ、 $2.9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ の導電

は $1.9 \times 10^{-3} \Omega$ であり、ヒートサイクルテスト約800回で導電性被膜に微細な亀裂が生じ、表面抵抗率も $5.7 \times 10^{-1} \Omega$ に低下した。

(以上)

性を示した。

実施例5

参考例1の導電性繊維60部、ホウ珪酸鉛系フリット(日本フェロー社製)5部、10%エチルセルロース-エチルセロソルブアセテート溶液35部からなる混合物を3本ロールで混練して導電性ペーストを得た。

得られたペーストをスクリーン印刷で、セラミック基板上に全面印刷して150℃で30分間乾燥したのち、焼結炉中で200~800℃まで30分で昇温後800℃で1時間焼結し、セラミック基板上に導電性被膜を焼結させた。

上述試料の表面抵抗率は $6.5 \times 10^{-3} \Omega$ であり、-40℃~+130℃(低、高温時、1時間保持)のヒートサイクルテスト1000回でも何ら異常が認められなかった。

比較のため導電性繊維を銀粒(粒径 0.1μ)に変更した以外は同法で行って得た試料の表面抵抗率